

PAT-NO: JP02002033521A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002033521 A

TITLE: WHITE LIGHT-EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURING  
METHOD THEREOF

PUBN-DATE: January 31, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YASUDA, TAKENORI	N/A
OKUYAMA, MINEO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHOWA DENKO KK	N/A

APPL-NO: JP2000214091

APPL-DATE: July 14, 2000

INT-CL (IPC): H01L033/00, C03C003/068 , C03C003/095 , C03C004/12 , C09K011/64

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To overcome the problem such that a conventional white LED manufactured by coating a YAG phosphor on a light-emitting surface of a blue LED or dispersing it into a sealing resin is insufficient in brightness to be used for lighting.

SOLUTION: Related to the white light-emitting element, the light emitting part of the blue LED comprising group III nitride semiconductor is provided with an oxynitride glass phosphor layer to which a luminescent center is added. As the oxynitride glass, especially, a Ca-Al-Si-O-N oxynitride glass to which Eu<sup>2+</sup> ion is added as the luminescent center is used.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-33521

(P2002-33521A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N 4 G 0 6 2
C 0 3 C 3/068		C 0 3 C 3/068	C 4 H 0 0 1
3/095		3/095	5 F 0 4 1
4/12		4/12	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

This date precludes from UK

(21) 出願番号 特願2000-214091(P2000-214091)

(22) 出願日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 安田 剛規

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 奥山 峰夫

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

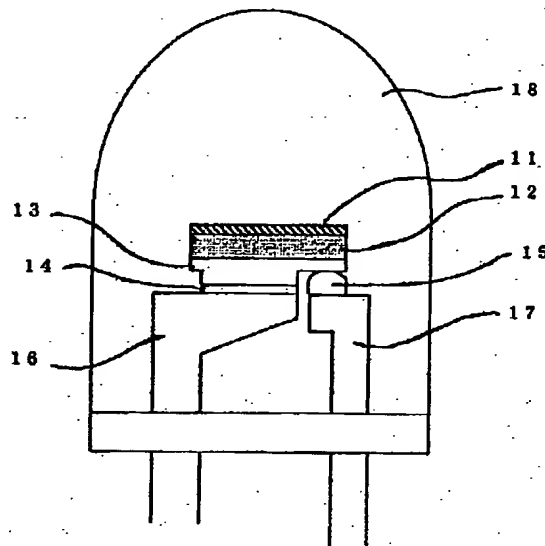
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白色発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来のYAG系蛍光体を青色LEDの発光面に塗布または封止樹脂中に分散させて作製した白色LEDは、照明用として使用するには明るさが不十分である点を改善する。

【解決手段】本発明の白色発光素子は、III族窒化物半導体を用いた青色LEDの光放出部に、発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を有する構造とする。オキシ窒化物ガラスとして、特に発光中心としてEu<sup>2+</sup>イオンを添加したCa-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラスを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明な基板上に形成したIII族窒化物半導体よりなる発光素子と、発光素子から放出される光の一部を発光素子より放出される光より波長の長い光に変換するガラス蛍光体層とを有するフリップチップ型発光素子において、少なくとも、透明な基板の上でありかつIII族窒化物半導体を積層した基板の面と反対の面の上に、発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を有する事を特徴とする白色発光素子。

【請求項2】オキシ窒化物ガラスが、発光中心としてEu<sup>2+</sup>イオンを添加したCa-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラスである事を特徴とする請求項1に記載の白色発光素子。

【請求項3】発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を高周波スパッタ法により形成する事を特徴とする請求項1または2に記載の白色発光素子の製造方法。

【請求項4】発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を樹脂中に分散させたオキシ窒化物ガラス蛍光体の塗布により形成する事を特徴とする請求項1または2に記載の白色発光素子の製造方法。

【請求項5】基板上に形成したIII族窒化物半導体上に透明電極を有する発光素子と、発光素子から放出される光の一部を発光素子より放出される光より波長の長い光に変換するガラス蛍光体層とを有する発光素子において、少なくとも、透明電極面のの上に発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を有する事を特徴とする白色発光素子。

【請求項6】オキシ窒化物ガラスが、発光中心としてEu<sup>2+</sup>イオンを添加したCa-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラスである事を特徴とする請求項5に記載の白色発光素子。

【請求項7】発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を高周波スパッタ法により形成する事を特徴とする請求項5または6に記載の白色発光素子の製造方法。

【請求項8】発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を樹脂中に分散させたオキシ窒化物ガラス蛍光体の塗布により形成する事を特徴とする請求項5または6に記載の白色発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は白色発光素子とその製造方法に係わり、特にIII族窒化物半導体（一般式：AlGaInN）を用いた発光素子とガラス蛍光体とを組み合わせた白色発光素子とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】白色の発光ダイオードとしては、(Y, Gd)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の組成式で知られるYAG系酸化物母体格子中にCeをドープした蛍光体(YAG系蛍光体)を、III族窒化物半導体を用いた青色発光

ダイオード(青色LED)を包囲する封止樹脂中に分散させたもの(特許番号2900928、特許番号2998696、特許番号2927279)や、非粒子状性の蛍光体層として青色LED上に成膜したもの(特開平11-46015号公報)が知られている。これらはディスプレイのバックライト、照光式操作スイッチ、LED表示器等に使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】III族窒化物半導体を用いた高輝度の青色LEDが実用化した事から、青色LEDを白色照明に利用しようとする試みが進められている。しかし、従来の青色LEDチップにYAG系蛍光体を塗布して作られる白色LEDでは、照明用としては明るさが不十分であった。YAG系蛍光体は400nmより長波長の光に対し励起効率が悪いからである。ちなみに照明用の白色とは太陽光色、蛍光灯色、電球色等、照明に使われている色全てを指す。本発明は、照明用として十分な明るさを有する、III族窒化物半導体を用いた発光素子とガラス蛍光体とを組み合わせた新たな白色発光素子とその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)透明な基板上に形成したIII族窒化物半導体よりなる発光素子と、発光素子から放出される光の一部を発光素子より放出される光より波長の長い光に変換するガラス蛍光体層とを有するフリップチップ型発光素子において、少なくとも、透明な基板の上でありかつIII族窒化物半導体を積層した基板の面と反対の面のの上に、発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を有する事を特徴とする白色発光素子、(2)オキシ窒化物ガラスが、発光中心としてEu<sup>2+</sup>イオンを添加したCa-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラスである事を特徴とする(1)に記載の白色発光素子、である。

【0005】また本発明は、(3)発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を高周波スパッタ法により形成する事を特徴とする(1)または(2)に記載の白色発光素子の製造方法、(4)発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を樹脂中に分散させたオキシ窒化物ガラス蛍光体の塗布により形成する事を特徴とする(1)または(2)に記載の白色発光素子の製造方法、である。

【0006】また本発明は、(5)基板上に形成したIII族窒化物半導体上に透明電極を有する発光素子と、発光素子から放出される光の一部を発光素子より放出される光より波長の長い光に変換するガラス蛍光体層とを有する発光素子において、少なくとも、透明電極面のの上に発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を有する事を特徴とする白色発光素子、(6)オキシ窒化物ガラスが、発光中心としてEu<sup>2+</sup>イオンを添加したCa

—Al—Si—O—N系オキシ窒化物ガラスである事を特徴とする(5)に記載の白色発光素子、である。

【0007】また本発明は、(7)発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を高周波スパッタ法により形成する事を特徴とする(5)または(6)に記載の白色発光素子の製造方法、(8)発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を樹脂中に分散させたオキシ窒化物ガラス蛍光体の塗布により形成する事を特徴とする(5)または(6)に記載の白色発光素子の製造方法、である。

【0008】

【発明の実施の形態】新しい蛍光体材料として、オキシ窒化物ガラスを母体原料とした蛍光体が報告されている(固体物理Vol. 35, No. 6 (2000))。オキシ窒化物ガラスを母体とした蛍光体は励起スペクトルのピークが350nm~500nmであり、III族窒化物半導体を用いた青色LED(発光波長の中心が450nm~520nmである。)で最も効率良く蛍光体を励起する事ができる。そこで本発明者はオキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体をIII族窒化物半導体を用いた青色LEDと組み合わせることで高効率、高出力の白色発光素子を開発した。

【0009】オキシ窒化物ガラスとしては、Si—O—N、Mg—Si—O—N、Al—Si—O—N、Nd—Al—Si—O—N、Y—Al—Si—O—N、Ca—Al—Si—O—N、Mg—Al—Si—O—N、Na—Si—O—N、Na—Ca—Si—O—N、Li—Ca—Al—Si—O—N、Na—B—Si—O—N、Na—Ba—B—Al—Si—O—N、Ba—Al—Si—O—N、Na—B—O—N、Li—P—O—N、Na—P—O—Nなどの系が知られている。

【0010】これらの系の中で本発明に使われる母体としては、Ca—Al—Si—O—N系オキシ窒化物ガラスが特に望ましい。Ca—Al—Si—O—N系オキシ窒化物ガラスの組成としてはCaO: 20~50モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.1~30モル%、SiO<sub>2</sub>: 25~60モル%、AlN: 5~50モル%、希土類酸化物または遷移金属酸化物: 0.1~20モル%で5成分の合計が100モル%とするのが好ましい。更に望ましくは窒素含有量が15wt%以下である。増感剤として他の希土類元素イオンを希土類酸化物として蛍光ガラス中に0.1~10モル%の含有量で共賦活剤として含む事も望ましい。

【0011】添加される発光中心は、Eu<sup>2+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>などの希土類イオンやCr<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>などの遷移金属イオンが好ましく、このうち特にEu<sup>2+</sup>が好ましい。これら発光中心イオンは、母体材料のCa<sup>2+</sup>イオンに置き換わる形で固体中に取り込まれている。

【0012】発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層をLEDチップに作製する上で不可欠なのがオキ

シ窒化物ガラスの成膜技術である。本発明者は高周波スパッタ法を適用する事で、III族窒化物半導体を用いた青色LED用ウエハの基板裏面、あるいはエピタキシャル層表面に、発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を成膜させる事に成功した。高周波スパッタ法に加え、オキシ窒化物ガラス蛍光体の粉を樹脂中に分散させた物を塗布する事でも成膜が可能である。バインダーとなる樹脂は(メタ)アクリル酸系樹脂や、エポキシ、ウレタン架橋、UV硬化などの架橋性樹脂が望ましい。これら樹脂はモールドに利用される樹脂と同一でなくても構わない。塗布方法は様々な手法が適応可能であるが、膜厚の均一性を考慮して例えばスピンコート法が望ましい。

【0013】高周波スパッタによる成膜前においては、Arをベースとした高周波プラズマ照射で被成膜物の表面をドライエッチングし、外気に触れさせずにそのまま成膜する事が望ましい。また、被成膜物の温度が変化しないように被成膜物を一定温度に保つ事も望ましい。

【0014】

【実施例】(実施例1: 基板裏面にオキシ窒化物ガラス蛍光体を成膜した例1)有機金属化学気相堆積(MOCVD)法を用いてサファイア基板上にIII族窒化物半導体からなるエピタキシャル層を形成した青色LED用エピタキシャルウエハを準備した。エピタキシャル層の積層構造は、一般に公知のLED構造とした。このエピタキシャルウエハのサファイア基板裏面にEu<sup>2+</sup>を添加したCa—Al—Si—O—N系オキシ窒化物ガラスを以下に示す高周波スパッタリング法で積層した。

【0015】高周波スパッタリング装置は、チャンバー内底面にターゲットを、チャンバー内天井面にウエハを設置する配置になっている。成膜したい蛍光体と同一濃度、同一組成のEu<sup>2+</sup>添加Ca—Al—Si—O—N系オキシ窒化物ガラスをターゲットとして設置した。高周波スパッタリングチャンバー内を一旦10<sup>-5</sup>Pa以下に真空引きし、その後Ar100sccm(standard cc per minute)、O<sub>2</sub>30sccm、N<sub>2</sub>25sccmを流し圧力を0.5Paに保った。そして成膜時の印加RFパワーを1800Wとして、サファイア基板裏面にEu<sup>2+</sup>を添加したCa—Al—Si—O—N系オキシ窒化物ガラスを約200nm積層した。

【0016】この様にして得た白色LED用エピタキシャルウエハを通常の青色LED作製時と同じ工程でチップ化した。図1に本実施例1で作製した白色LEDの断面図を示す。チップ化された小片は、エピタキシャルウエハ面を下にし電極を兼ねた台座の上に金属にて接着される。電流注入によりIII族窒化物半導体の活性層から発光した青色の光はサファイア基板裏面から外部に放出され、一部は蛍光体を励起し黄色から赤色の光に変換され、青色発光と合わさって高出力の白色光が放出され

る。

【0017】(実施例2:エビタキシャルウエハ表面にオキシ窒化物ガラス蛍光体を成膜した例)実施例1と同様に、MOCVD法を用いてサファイア基板上にIII族窒化物半導体からなるエビタキシャル層を形成した青色LED用エビタキシャルウエハを準備した。このエビタキシャルウエハのエビタキシャル層表面を通常の青色LED素子化工程に従って、n型電極形成面を表出される為のドライエッチング、p型透光性電極の形成、p型電極パッドの形成を実施し、電極アロイングを実施した

後、p型電極パッド上とn型電極形成面上にはオキシ窒化物ガラスが積層されないようにマスクを形成した。次いで $\text{Eu}^{2+}$ を添加した $\text{Ca-Al-Si-O-N}$ 系オキシ窒化物ガラスを実施例1と同様の高周波スパッタリング法で約200nmエビタキシャル層表面上に積層した。オキシ窒化物ガラスの成膜後は二つの電極上に施したマスクをエッチングで除去した。

【0018】この様にして得た白色LED用エビタキシャルウエハを通常の青色LED作製時と同じ工程でチップ化した。図2に本実施例2の白色LEDの断面図を示す。チップ化された小片はエビタキシャルウエハ面を上にし、電極を兼ねた台座の上に固定される。先に作製したチップ上のp電極、n電極と電極端子との間はAu線を用いて導通を取る。電流注入によりIII族窒化物半導体の活性層から発光した青色の光はエビ面上部から外部に放出され、一部は蛍光体を励起し黄色から赤色の光に変換され、青色発光と合わさって高出力の白色光が放出される。

【0019】(実施例3:基板裏面にオキシ窒化物ガラス蛍光体を成膜した例2)実施例1と同様に、MOCVD法を用いてサファイア基板上にIII族窒化物半導体からなるエビタキシャル層を形成した青色LED用エビタキシャルウエハを準備した。このエビタキシャルウエハのサファイア基板裏面に $\text{Eu}^{2+}$ を添加した $\text{Ca-Al-Si-O-N}$ 系オキシ窒化物ガラスを以下の方法で樹脂中に分散させて塗布した。

【0020】 $\text{Eu}^{2+}$ を添加した $\text{Ca-Al-Si-O-N}$ 系オキシ窒化物ガラスを粒径1 $\mu\text{m}$ サイズ程度に粉砕し、このガラス粉をアクリル酸樹脂の粉に混合した。ガラス粉と樹脂粉の体積比率は10:1程度である。十分混合した後、アクリル酸樹脂用の溶剤を加え更に攪拌する。エビタキシャルウエハを窒化物半導体を積層した面と反対の面、即ちサファイアの面を上にしてスピンコート機の台座に真空チャックで固定する。スピンコート機を回転させ、先に準備した溶剤、樹脂、オキシ窒化物ガラス蛍光体の混合物を自転しているサファイア基板上に滴

下した。塗布厚を十分均一にした後、スピンコート機からエビタキシャルウエハを取り外し、160℃に保持された乾燥機内で溶剤を除去した。

【0021】この様にしてサファイア基板裏面にオキシ窒化物ガラス蛍光体層を形成して得た白色LED用エビウエハを通常の青色LED作製時と同じ工程でチップ化した。本実施例3の白色LEDの断面図は図1に同じである。チップ化された小片は、エビタキシャルウエハ面を下にし電極を兼ねた台座の上に金属にて接着される。電流注入によりIII-V族窒化物半導体の活性層から発光した青色の光はサファイア基板裏面から外部に放出され、一部は蛍光体を励起し黄色から赤色の光に変換され、青色発光と合わさって高出力の白色光が放出される。

【0022】

【発明の効果】以上述べたように、青色LEDの光放出部に、発光中心を添加したオキシ窒化物ガラス蛍光体層を有する構造にする事で、効率の良い高出力の白色発光素子を作製する事が可能となった。この結果、照明用として十分実用になう白色発光素子を作製することが可能となり、その産業上の利用価値は多大である。

【図面の簡単な説明】

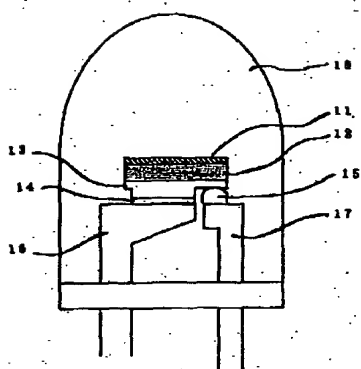
【図1】本発明の実施例1、3に係わる基板裏面にオキシ窒化物ガラス蛍光体層を成膜した白色LEDの断面構造を示す図

【図2】本発明の実施例2に係わるエビタキシャル層表面にオキシ窒化物ガラス蛍光体層を成膜した白色LEDの断面構造を示す図

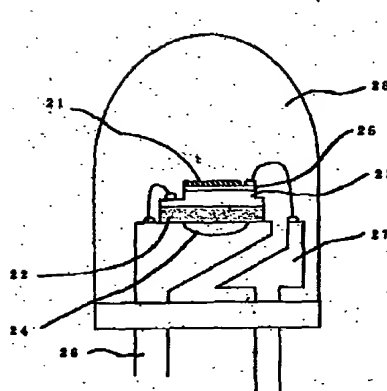
【符号の説明】

- 11 オキシ窒化ガラス蛍光体層
- 12 サファイア基板
- 13 III族窒化物半導体層
- 14 電極
- 15 電極
- 16 マウントリード
- 17 インナーリード
- 18 樹脂モールド
- 21 オキシ窒化ガラス蛍光体層
- 22 サファイア基板
- 23 III族窒化物半導体層
- 24 光反射鏡
- 25 透光性電極
- 26 マウントリード
- 27 インナーリード
- 28 樹脂モールド

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 K 11/64

識別記号

C Q D

F I

C 0 9 K 11/64

テーマコード(参考)

C Q D

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 BB01 CC10 DA05  
 DA06 DB02 DB03 DB04 DB05  
 DB06 DB07 DC01 DD01 DE01  
 DF01 EA01 EB01 EC01 ED01  
 EE04 EE05 EF01 EG01 FA01  
 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01  
 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01  
 FL01 FL02 FL03 GA01 GA10  
 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01  
 HH03 HH05 HH07 HH08 HH09  
 HH10 HH11 HH13 HH15 HH17  
 HH20 JJ01 JJ02 JJ03 JJ05  
 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK04  
 KK05 KK07 KK10 MM35 NN21  
 PP14 PP15  
 4H001 XA07 XA08 XA13 XA14 XA20  
 YA63  
 5F041 AA12 CA34 CA46 CA64 CA65  
 DA43 DA57 EE25 FF11